

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-152184

(43)Date of publication of application : 28.06.1991

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
H05B 33/20

(21)Application number : 01-288824

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 08.11.1989

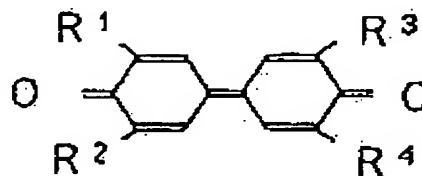
(72)Inventor : UTSUKI KOJI

(54) EL ELEMENT OF ORGANIC THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject EL element useful for plane light source or display having an improved elemental emission effect and a reduced deteriorating ratio of emitting brightness comprising a principal component of an organic electron-conductive thin film of a specific diphenoquinone derivative.

CONSTITUTION: In an EL element in which an organic positive hole-conductive thin film, an organic fluorescent thin film and an organic electron-conductive thin film are laminated in turn between a pair of electrodes containing an least one transparent electrode, principal component of the organic electron-conductive thin film is composed of a diphenoquinone derivative expressed by the formula (R1 to R4 are alkyl, allyl, alkoxy or halogen) (e.g. 2,6- dimethyl-2',6'-di-*t*-butyl diphenoquinone; 2,2',6,6'-tetra-*t*-butyl diphenoquinone or 2,2',6,6'-tetramethyl diphenoquinone) to afford the aimed EL element.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平3-152184

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月28日

C 09 K 11/06
H 05 B 33/20Z 7043-4H
6649-3K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 有機薄膜EL素子

⑯ 特 願 平1-288824

⑰ 出 願 平1(1989)11月8日

⑱ 発 明 者 宇 津 木 功 二 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑲ 出 願 人 日 本 電 気 株 式 会 社 東京都港区芝5丁目7番1号

⑳ 代 理 人 弁 理 士 館 野 千 恵 子

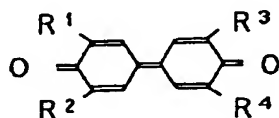
明 細 書

1. 発明の名称

有機薄膜EL素子

2. 特許請求の範囲

- (1) 少なくとも一方が透明な一対の電極間に、有機正孔伝導性薄膜、有機蛍光体薄膜および有機電子伝導性薄膜が順次積層された有機薄膜EL素子において、有機電子伝導性薄膜の主成分が一般式：



(式中、R¹～R⁴はそれぞれ同一もしくは異なる基であって、アルキル基、アリル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す)で表されるジフェノキノン誘導体であることを特徴とする有機薄膜EL素子。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は平面光源やディスプレイに使用される有機薄膜EL素子に関するものである。

[従来の技術]

有機物質を原料としたEL(電界発光)素子は、安価な大面積フルカラー表示素子を実現するものとして注目を集めている。例えばアントラセンやベリレン等の縮合多環芳香族系を原料としてLB法や真空蒸着法等で薄膜化した直流駆動の有機薄膜EL素子が製造され、その発光特性が研究されている。しかし、従来の有機薄膜EL素子は駆動電圧が高く、かつその発光輝度・効率が無機薄膜EL素子のそれと比べて低かった。また、発光特性の劣化も著しく、実用レベルのものはできなかった。

ところが、最近、有機薄膜を3層構造にした新しいタイプの有機薄膜EL素子が報告され、強い関心を集めている(ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス、27巻、713ページ、1988年参照)。報告によれば、この有機薄膜EL素子は、第2図に示すように、強い蛍光

を発する12-フタロペリノン誘導体を有機蛍光体薄膜層24に、アミン系有機材料を有機正孔伝導性薄膜層23に、さらにペリレン誘導体を有機電子伝導性薄膜層25に使用して3層構造とし、これらを透明電極22および背面電極26で挟むことにより、明るい黄色発光を得たことが報告されている。この素子は、約30Vの直流電圧印加で500 cd/m²以上の輝度を得ているので実用レベルに近い性能を持っている。

〔発明が解決しようとする課題〕

前述したように、有機蛍光体薄膜、有機正孔伝導性薄膜および有機電子伝導性薄膜が3層積層した構造を有する新しい有機薄膜EL素子は、最大発光輝度が500 cd/m²以上の明るい黄色発光を示す。この素子は電流駆動型であるために、上記の輝度を得るためには100mA/cm²以上の電流を流さなければならない。

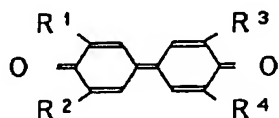
しかし、従来使用していた有機物の電子伝導性薄膜層では、安定して充分電流を流すことができなかった。これは通電とともに電子伝導性薄膜層

が劣化し、その結果、電子が有機蛍光体薄膜層に注入されにくくなるためである。また、電力損失（ジュール熱）の増大により劣化速度が加速され、素子の発光効率の低下を招いていた。更に、電子伝導性薄膜層の材料の還元電位が非常に大きいため（約-1.5V）、背面電極からの電子注入効率が低かった。

本発明は、以上述べたような従来の事情に鑑みてなされたもので、素子発光効率が更に向上し、かつ発光輝度の劣化速度が低下した有機薄膜EL素子を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、少なくとも一方が透明な一對の電極間に、有機正孔伝導性薄膜、有機蛍光体薄膜および有機電子伝導性薄膜が順次積層された有機薄膜EL素子において、有機電子伝導性薄膜の主成分が一般式〔I〕：



…〔I〕

（式中、R¹～R⁴はそれぞれ同一もしくは異なる基であって、アルキル基、アリル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す）で表されるジフェノキノン誘導体であることを特徴とする有機薄膜EL素子である。

本発明は、有機電子伝導性薄膜層として、特定のジフェノキノン誘導体を用いると優れた特性を示す有機薄膜EL素子が得られるという知見に基づいてなされたものである。

本発明の有機薄膜EL素子は、第1図に示すように、背面電極16であるIn電極と有機蛍光体薄膜層14との間に電子伝導性薄膜層としてジフェノキノン誘導体薄膜層15を形成し、In電極からの電子注入効率および電子伝導性薄膜層内の輸送効率を高めている。

なお、透明電極12としては、通常用いられるも

のであればいずれでもよく、例えばITO、SnO₂:Sb、ZnO:Al、Au等が挙げられる。また、背面電極16には、In、Mg:Ag等が使われる。

本発明の電子伝導性薄膜に用いられるジフェノキノン誘導体の具体的な例としては、2,6-ジメチル-2',6'-ジ-*t*-ブチルジフェノキノン、2,2',6,6'-テトラ-*t*-ブチルジフェノキノン、2,2',6,6'-テトラメチルジフェノキノンなどがあるが、この限りではない。

また、本発明に用いられる有機蛍光体の具体的な例としては、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム、12-フタロペリノン、8,9,10,11-テトラクロロ-12-フタロペリノン、1,2,3,4-テトラフェニルシクロペンタジエン、ナフタルイミド、4-アミノナフタルイミド、N-メチル-4-アミノナフタルイミド、N-エチル-4-アミノナフタルイミド、N-*n*-ブチル-4-アミノナフタルイミド、4-アセチルアミノナフタルイミド、N-メチル-4-アセチルアミ

ノナフタルイミド、N-エチル-4-アセチルアミノナフタルイミド、N-n-ブチル-4-アセチルアミノナフタルイミド、N-メチル-4-メトキシナフタルイミド、N-エチル-4-メトキシナフタルイミド、N-プロピル-4-メトキシナフタルイミド、N-n-ブチル-4-メトキシナフタルイミド、N-メチル-4-エトキシナフタルイミド、N-エチル-4-エトキシナフタルイミド、N-プロピル-4-エトキシナフタルイミド、N-n-ブチル-4-エトキシナフタルイミド、N-(2,4-キシリル)-4-アミノナフタルイミド、N-ブチル-4-ブチルアミノナフタルイミドなどがあるが、この限りではない。

本発明による有機薄膜EL素子は、従来の有機薄膜EL素子に比べて発光効率は2から3倍改善された。また、従来よりも発光効率が改善されただけ、ジュール熱の発生量が少なくなり、この結果、素子発熱に伴う発光特性の劣化も少なくなった。

このように、本発明で重要な点は、電子伝導性薄膜層に用いる材料の主成分がジフェノキノン誘

と正孔の再結合、即ち励起子生成効率が低下するので、低電圧で電子の注入および輸送効率を改善させることが重要である。従来の3層構造の素子で特に問題であった点は、通電とともに有機電子伝導性薄膜層が劣化し、その結果、電子の注入および輸送効率が低下したことである。その結果、電子伝導性薄膜層の抵抗が増大し、駆動電圧の上昇およびジュール熱の増大などの問題を引き起こしていた。また、有機電子伝導性薄膜層の材料の還元電位が非常に大きく、背面電極からの電子注入効率が低いために、一重項励起子の生成効率が低く、発光効率が低くなっていた。

本発明において、有機電子伝導性薄膜層の主成分として、一般式〔I〕で示されるジフェノキノン誘導体を用いると、該薄膜層の劣化が防止されると共に、還元電位も小さいので(約-0.5 V)、特性の優れた素子が得られる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

実施例 1

導体である点であり、電子伝導性薄膜層以外の素子を構成する材料については限定されない。

〔作用〕

3層構造の有機薄膜EL素子の発光メカニズムは次のようであると考えられている。即ち、ITOなどの正孔注入電極から正孔伝導性薄膜層に正孔が注入され、その層を伝導して有機蛍光体薄膜層に正孔が注入される。一方、仕事関数の低い金属を主体とした電子注入電極から電子が有機電子伝導性薄膜層に注入され、その層を伝導して有機蛍光体薄膜層に電子が注入される。注入された電子は有機蛍光体薄膜層を伝導し、正孔伝導性薄膜層との界面で正孔と再結合して一重項励起子を生成する。この結果、有機蛍光体層より発光が生じる。

3層構造の有機薄膜EL素子の発光効率を向上させるには、電荷注入効率、電荷の輸送効率、励起子生成および発光遷移確率を高めることが重要である。特に素子の印加電圧が高くなると、有機蛍光体薄膜層と正孔伝導性薄膜層の界面での電子

有機蛍光体としてトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムを用いた。第1図に示すように、ガラス基板11上にITO透明電極12を形成してから、有機正孔伝導性薄膜層13として1,1-ビス(4-N,N-ジトリルアミノフェニル)シクロヘキサンを500Å、真空蒸着法で形成した。その後、有機蛍光体薄膜層14を500Åの膜厚で、 10^{-6} Torr以下の真空中で蒸着して形成した。さらに、有機電子伝導性薄膜層として還元電位が-0.48 (V vs. SCE)である2,2',6,6'-テトラメチルジフェノキノン500Åの膜厚で、 10^{-6} Torr以下の真空中で蒸着して形成した。最後にInの背面金属電極16を電子ビーム蒸着法で1500 Å形成して有機薄膜EL素子が完成する。

この素子の発光特性を乾燥窒素中で測定したところ、約8 Vの直流電圧の印加で、300 cd/m²の緑色発光が得られた。従来の素子に比べ、発光輝度・効率が2から3倍改善されている。この有機薄膜EL素子を電流密度0.5 mA/cm²の状態でエージング試験をしたところ、輝度半減時間は500

時間以上であった。従来の素子では 100 から 300 時間であった。

実施例 2

有機蛍光体として $N-(2,4\text{-キシル})-4\text{-アミノナフタルイミド}$ を用いた以外は、実施例 1 と同様にして有機薄膜 EL 素子を作製・評価した。約 10 V の直流電圧の印加で 200 cd/m^2 の黄色発光が得られ、実施例 1 と同様な結果が得られた。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば発光特性および信頼性が大幅に改善された有機薄膜 EL 素子が提供される。

このように、本発明により有機薄膜 EL 素子を実用レベルまで引き上げることができ、その工業的価値は高い。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の有機薄膜 EL 素子の概略断面図、第 2 図は従来例による 3 層構造の有機薄膜 EL 素子の概略断面図である。

11, 21, … ガラス基板

12, 22, … 透明電極

13, 23 … 有機正孔伝導性薄膜層

14, 24, … 有機蛍光体薄膜層

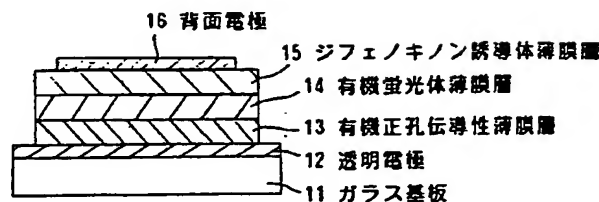
15 … ジフェノキノン誘導体薄膜層

16, 26 … 背面電極

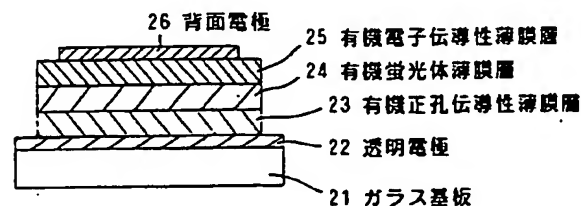
25 … 有機電子伝導性薄膜層

特許出願人 日本電気株式会社

代理人 弁理士 館野千恵子



第 1 図



第 2 図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/JP2004/004439

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ H05B33/14, H05B33/22, C08L25/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl⁷ H05B33/00-28, H01L51/00, C09K11/06, C08L25/00

 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 CA(STN), JICST FILE(JOIS), WPI/L(QUESTEL)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2003/054200 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 20 March, 2003 (20.03.03), Full text; all drawings & EP 1138745 A1	1-7
Y	Supervised of book Junji KIDO, "Yuki EL Zairyo to Display", Kabushiki Kaisha CMC, 28 February, 2001 (28.02.01), pages 216, 220	1-7
Y	KIDO et al., "Phenyl Anthracene o Sokusa ni Yusuru Vinyl Polymer no Gosei to Yuki EL Soshi heno Oyo", Polymer Preprints Japan, 2001, Vol.50, No.4, page 661	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
 10 August, 2004 (10.08.04)

 Date of mailing of the international search report
 31 August, 2004 (31.08.04)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004439

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,Y	S. TOKITO et al., 'Flexible Color OLED Display Based on Phosphorescent Polymers', IDW '03, page 1305, especially lines 6-17, right-column at page 1306, Fig. 2	1-7
E,Y	JP 2004-111228 A (TDK Corp.), 08 April, 2004 (08.04.04), Claims; Par. No. [0012] (Family: none)	1-7
P,Y	JP 2003-338375 A (TDK Corp.), 28 November, 2003 (28.11.03), Claims 1, 9 to 10; Par. Nos. [0070], [0114] (Family: none)	1-7
P,Y	JP 2004-59743 A (Osaka Industrial Promotion Organization), 26 February, 2004 (26.02.04), Claim 1; Par. No. [0045] (Family: none)	1-7